



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01L 21/8242, 21/8247, 27/108, 27/115, 29/788</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/08255</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月26日(26.02.98)</p>																																
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00965</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月24日(24.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/218253 1996年8月20日(20.08.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 鈴木孝明(SUZUKI, Takaaki)(JP/JP) 〒312 茨城県ひたちなか市青葉町7-2-301 Ibaraki, (JP) 生田目俊秀(NABATAME, Toshihide)(JP/JP) 〒319-12 茨城県日立市大みか町六丁目7番6号 ロイヤルパーク204号 Ibaraki, (JP) 東山和寿(HIGASHIYAMA, Kazutoshi)(JP/JP) 〒311-01 茨城県那珂郡那珂町大字福田1993-42 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川勝男(OGAWA, Katsuo) 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社 日立製作所内 Tokyo, (JP)</p>																																		
<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>																																		
<p>(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING OXIDE DIELECTRIC DEVICE, AND MEMORY AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE DEVICE</p> <p>(54) 発明の名称 酸化物誘電体素子の製造方法、それを用いたメモリ及び半導体装置</p> <p>(57) Abstract The forming temperature of an oxide dielectric thin film can be lowered from the conventional forming temperature by lowering the oxygen concentration of the forming atmosphere of the thin film. Since the forming temperature is lowered, the oxide dielectric device has a crystal structure in which the polarizing axis is preferentially oriented in the plane orientation the structure has in the vertical direction, and does not react with the material of the electrodes. The growth of crystal grains can be controlled, the spontaneous polarization is high and the resistive electric field is weak. Therefore, a highly integratable dielectric device for detecting readout and writing and a semiconductor device using the device can be obtained.</p>																																		
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">intensity ratio of X-ray diffraction peak (on an arbitrary scale)</p> <p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">X線回折ピーク強度比(任意目盛)</p> </div> <div style="flex: 2;"> <table border="1" style="margin-top: 10px;"> <caption>Approximate data points from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Oxygen Concentration (%)</th> <th>600°C Intensity Ratio</th> <th>650°C Intensity Ratio</th> <th>700°C Intensity Ratio</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>1.4</td> <td>1.2</td> <td>1.1</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>1.8</td> <td>1.6</td> <td>1.3</td> </tr> <tr> <td>1.0</td> <td>1.9</td> <td>1.8</td> <td>1.4</td> </tr> <tr> <td>2.0</td> <td>1.7</td> <td>1.5</td> <td>1.3</td> </tr> <tr> <td>5.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> </tr> </tbody> </table> </div> </div>			Oxygen Concentration (%)	600°C Intensity Ratio	650°C Intensity Ratio	700°C Intensity Ratio	0.1	1.0	1.0	1.0	0.2	1.4	1.2	1.1	0.5	1.8	1.6	1.3	1.0	1.9	1.8	1.4	2.0	1.7	1.5	1.3	5.0	1.0	1.0	1.0	100	1.0	1.0	1.0
Oxygen Concentration (%)	600°C Intensity Ratio	650°C Intensity Ratio	700°C Intensity Ratio																															
0.1	1.0	1.0	1.0																															
0.2	1.4	1.2	1.1																															
0.5	1.8	1.6	1.3																															
1.0	1.9	1.8	1.4																															
2.0	1.7	1.5	1.3																															
5.0	1.0	1.0	1.0																															
100	1.0	1.0	1.0																															

(57) 要約

酸化物誘電体薄膜の形成雰囲気を、低酸素濃度で行うことにより、形成温度を従来よりも低温にすることができる。その結果、分極軸が上下方向に有する面方位で優先的に配向した結晶構造を有し、電極材との反応が無く、更に結晶粒の成長を制御することが可能となり、高い自発分極と小さい抗電界を有する酸化物誘電体素子を作製できる。

これにより、読み出しおよび書き込みを検出する高集積度な誘電体素子、更に、それらを用いた半導体装置を実現できること。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	モザンビーク	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	VN	ウイエトナム
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク			SD	スーダン		
EE	エストニア						

明 細 書

酸化物誘電体素子の製造方法、それを用いたメモリ及び半導体装置

技術分野

本発明は、酸化物誘電体素子の製造方法、それを用いたメモリ及び半導体装置に関する。

背景技術

近年、半導体メモリとしては、電源がオフ時でもデータが保持される不揮発性を利用したROM(Read Only Memory)があるが、書き換え回数的大幅な制限や、書き換え速度が遅いなどの問題を有している。また、この他にデータの書き換えを高速で行えるという利点を有するRAM(Random Access Memory)がある。このRAMのメモリ用キャパシタ材料として酸化物誘電体がある。酸化物誘電体の中には、高い誘電率を有する高誘電体と分極ヒステリシスを有する強誘電体がある。その中でも高誘電体を用いたDRAMと強誘電体を用いた不揮発性RAMがある。まず、強誘電体を用いた不揮発性RAMは、強誘電体のヒステリシス効果を利用することで不揮発性を有すると共に、書き換え回数も 10^6 の 10^8 乗回乃至 10^6 の 10^{12} 乗回と非常に優れている。また、書き換えのスピードも他の方式に比べて μs (100 万分の 1 秒)以下と高速性を有し、次世代の理想的メモリとして注目されている。このような不揮発性RAMの大容量化、不揮発性化、高速化を実現するための開発がなされている。しかし、書き込み回数の増加に伴って強誘電体の自発分極(P_r)が低下するといった膜疲労が大きな問題点として生じた。大容量化、耐久化には、(1)大きな自発分極(P_r)を持つ強誘電体材料の採用、(2)

膜疲労に強い強誘電体材料の採用が良く知られている。これらの材料としては、ペロブスカイト構造の酸化物が広く利用されている。このうちペロブスカイト構造の単一格子が複数個重なった結晶構造であるBi層状強誘電体の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ が知られている。この材料については、Prがc軸と垂直方向にのみ示す結晶の異方性を持っている。また、Pr値も必ずしも大きくないが、膜疲労特性に優れているために、この材料を用いた例が、特許WO 93/12542 (PCT/US 92/10627)、特開平5-24994号で開示されている。

一方、高誘電体を用いたDRAMは、高密度、高集積技術の進歩に伴い16M、64Mビットの大容量化時代を迎えている。このために、回路構成素子の微細化が要求され、特に情報を蓄積するコンデンサーの微細化が行われている。このうち、コンデンサーの微細化には、誘電体材料の薄膜化、誘電率の高い材料の採用、上下電極と誘電体からなる構造の平坦化から立体化などが挙げられる。このうち、誘電率の高い材料として、結晶構造がペロブスカイト構造の単一格子であるBST ($(\text{Ba}/\text{Sr})\text{TiO}_3$) は、従来の $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ に比べて大きな誘電率(ϵ)を有することが知られている。この高誘電体材料を使用する例が、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカル・ダイジェスト1991年823頁(IEDM Tech.Dig.:823, 1991)で報告されている。

発明の開示

本発明は、酸化物誘電体素子の製造方法、それを用いたメモリ及び半導体装置に関し、特に、高誘電率・低リーク電流密度を利用したDRAM等の高誘電体素子、及び高自発分極・低抗電界を利用した不揮発性RAM

等の強誘電体素子、及び高誘電体素子又は強誘電体素子を用いたメモリや半導体装置に利用できる。

この場合、強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜を形成する温度が $\text{Pb}(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3$ で約 650°C 、 $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{TiO}_3$ で約 600°C 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ においては約 800°C まで温度を上げることが必要とされていた。以上の結晶構造がペロブスカイト構造の薄膜形成においては、結晶化を促進するために 600°C 以上の高温が必要である。しかし、高温にすることは種々の問題が発生する。例えば、気相法では成膜初期に高温で、酸化性雰囲気を経験することによる下部電極の剥離が生じる。更に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の場合、従来の 800°C の高温で形成する際、 Bi が蒸発し組成ずれが生じるため、出発の Bi 組成を過剰にする必要がある。その結果、高温形成後、余剰の Bi が強誘電体層の粒界に Bi を多く含んだ異相として存在し、耐電圧特性の低下、更には強誘電体薄膜と上下の金属電極の界面での元素の拡散反応により遷移層が形成され、自発分極(Pr)が低下し本来の特性が得られにくく、抗電界(Ec)が増大したり、膜疲労の原因となった。このために、電界を反転させて行う書き込み回数は大きく制限されている。更に、高温にすることで、(a)反応層の形成が生じたことにより誘電率や自発分極が小さくなる、(b)結晶粒が成長して、リーク電流密度が大きくなる等の問題が発生し、動作電圧の高圧化につながり素子の高集積化が困難となる。

上記の知見に基づき、本発明は、優れた酸化物誘電体素子、特に、高い自発分極と低い抗電界を有する強誘電体素子、または高い誘電率と耐圧特性に優れた高誘電体素子を対象として、その製造方法及びそれを用いたメモリ、半導体装置を提案することを目的とする。

本発明は、酸化物誘電体素子、特に、高い自発分極と低い抗電界を有する強誘電体素子、または高い誘電率と耐圧特性に優れた高誘電体素子を対象として、それらをそれぞれ構成する強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜の形成を低酸素濃度雰囲気中で、かつ形成する温度が強誘電体薄膜では650℃以下、高誘電体薄膜では600℃以下で行うことを一つの特徴とする。この場合、低酸素濃度雰囲気として、最もペロブスカイト構造の形成する割合が多く、高い電気特性が得られやすい酸素濃度は、0.1%より大きく、5.0%より小さい範囲が望ましい。

本発明のその他の特徴は、酸素と不活性ガスの混合比を調節することで低酸素濃度雰囲気を作製することが可能で、しかも常圧であるため非常に簡便な方法であることである。

また、本発明の他の特徴は、上記製造方法で形成した強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜を、 O_3 、 N_2O 、ラジカル酸素等の活性化酸素雰囲気中で再度熱処理することにより、高品質な強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜を形成することである。

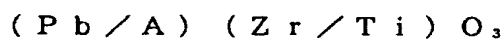
次に、本発明において、強誘電体薄膜は、



$A = Bi, Tl, Hg, Pb, Sb, As$

$B = Pb, Ca, Sr, Ba$, 希土類元素のうち少なくとも1種以上

$C = Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr$ のうち少なくとも1種以上、及び



$A = La, Ba, Nb$

となる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

また、高誘電体薄膜は、



となる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

本発明で得られる高誘電体薄膜は、従来得られていた Ta_2O_5 より大きな誘電率を有することを特徴とする。

また、本発明に用いられる上部及び下部電極材として、金属を用いる場合は、Pt, Au, Al, Ni, Cr, Ti, Mo, Wのうち少なくとも1種であることを特徴とする。また、単一元素からなる導電性酸化物の場合は、Ti, V, Eu, Cr, Mo, W, Ph, Os, Ir, Pt, Re, Ru, Snのうち少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする。更に、ペロブスカイト構造の導電性酸化物の場合は、 ReO_3 , $SrReO_3$, $BaReO_3$, $LaTiO_3$, $SrVO_3$, $CaCrO_3$, $SrCrO_3$, $SrFeO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0 < x < 0.5$), $LaNiO_3$, $CaRuO_3$, $SrRuO_3$, $SrTiO_3$, $BaPbO_3$ のうち少なくとも1種であることを特徴とし、電極材としての機能を持たせる為に、単一元素からなる導電性酸化物及びペロブスカイト構造の導電性酸化物を用いる場合は抵抗率が $1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

本発明の強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜の製造方法は、酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気、スパッタリング法、レーザ蒸着法、あるいはMOCVD法を用いて作製することを特徴とする。また、常圧でかつ酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気、金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピコート法、ディップコート法を用いて作製してもよい。

また、本発明の強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜の製造方法の中で、再熱処理方法としては、ECR酸素プラズマを具備したスパッタリング法、

レーザ蒸着法，MOCVD法で再熱処理を行うことを特徴とする。更に、紫外領域の光を照射しながら、金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピコート法あるいはディップコート法を用いて再熱処理してもよい。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の雰囲気中の酸素濃度による強誘電体薄膜の結晶構造の変化を示す図である。

第2図は、本発明の強誘電体素子を示す断面図である。

第3図は、本発明の高誘電体素子を示す断面図である。

第4図は、本発明の導電性酸化物を電極に用いた強誘電体素子を示す断面図である。

第5図は、本発明の強誘電体薄膜の微細組織の模式図である。

第6図は、本発明の強誘電体メモリを示す断面図である。

第7図は、本発明の高誘電体メモリを示す断面図である。

第8図は、本発明の雰囲気中の酸素濃度による結晶構造中の(105)面の配向度を示す図である。

第9図は、本発明の電圧とリーク電流密度の関係を示す図である。

第10図は、本発明の強誘電体素子を用いた非接触型半導体装置。

第11図は、本発明の強誘電体素子の繰り返し回数を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明するが、本発明は何らこれらに限定するものではない。

図面中で使用される主要な符号の意味は、以下の通りである。

21, 31, 61, 71, 1008は、上部電極、41は、上部電極（導電性酸化物）、22, 42, 62, 1007は、強誘電体薄膜、32, 72は、高誘電体薄膜、23, 33, 63, 73, 1006は、下部電極、43は、下部電極（導電性酸化物）、24, 34, 44は、下地基板、25, 45は、強誘電体素子、35は、高誘電体素子、64, 74, 1002は、Si、65, 75は、ソース部、66, 76は、ドレイン部、67, 79は、ポリクリスタルSi、68, 77, 78は、SiO₂、1001は、非接触型半導体装置、1003は、拡散層、1004は、SiO₂ ゲート膜、1005は、ゲート電極、1009, 1010は、SiO₂ 絶縁層、1011は、アルミ配線を表す。

（実施例1）

本発明の一実施例を示す。

本発明の特徴を、更に詳細に説明すると、上記手段の強誘電体薄膜及び高誘電体薄膜を形成する雰囲気を低酸素濃度に制御することにより、薄膜中におけるペロブスカイト構造の形成する割合が増加することができる。SrBi₂Ta₂O₇、強誘電体の場合は、低酸素濃度にするすることで、酸化物の分解反応に伴う融液形成が、低温でも促進するため、従来の800℃よりも低温度で結晶化できる。また形成温度を低温化できることで、上下電極との反応が防止できる。

本実施例に使用した強誘電体薄膜は、(AO)²⁺(BCO)²⁻の化学構造式で、A=Bi元素、B=Sr元素、C=Ta元素の場合の作製方法を以下に示す。第2図に本実施例にかかる誘電体素子構造を示す。下地基板の上に下部電極が形成され、該下部電極の上に強誘電体薄膜が形成される。更に該強誘電体薄膜の上に上部電極を配置する構造である。

参照数字 24 は下地基板を示す。まず下地基板には Si の表面を熱酸化させて SiO₂ を形成させた基板を用いた。次に、この下地基板 24 上に下部電極 23 (Pt) を室温でスパッタリング法により厚み 2000 Å 作製した。この下部電極 23 上に強誘電体薄膜 22 を形成するために、Bi : Sr : Ta = 2 : 1 : 2 組成に調合した金属アルコキシド溶液を 3000 rpm (毎分当たりの回転数) で 30 秒間スピンコートした。その後、150℃で10分間乾燥後、更に空气中または酸素中で強誘電体薄膜の結晶化温度より低い 500℃で15分間前熱処理を行った。以上の操作を3回繰り返し、厚み 2400 Å の前駆体薄膜を作製した。そして、最後に 650℃×1 時間で酸素濃度雰囲気を変えて熱処理を行い強誘電体薄膜を作製した。該強誘電体薄膜の結晶構造を X 線回折で同定した。

第 1 図に、雰囲気ガスの酸素濃度に対する結晶中におけるペロブスカイト構造の占める割合の変化を示す。低酸素濃度にするにより、ペロブスカイト構造の割合が増加する作用がある。更に酸素濃度が 0.2 ~ 3.0 % の範囲でペロブスカイト構造の形成割合の増加が最も高くなることから、形成する雰囲気ガスの酸素濃度は、0.1 % より大きく、5.0 % 未満の範囲が望ましい。また、0.1 % 以下の酸素濃度では、ペロブスカイト構造を形成する為に必要な酸素量が不足し、ペロブスカイト構造を形成しづらくしている。また、5.0 % 以上の酸素濃度では、ペロブスカイト構造の形成に有為差は認められなかった。更に、第 1 図に、形成温度を 600 ~ 700℃と変化させた時の雰囲気中の酸素濃度に対する結晶中におけるペロブスカイト構造の占める割合の変化を示す。低酸素濃度の効果は、形成する温度が低温になる程有効である。本実施例では、強誘電体薄膜は 650℃以下、高誘電体薄膜は 600℃以下と

し、更に400℃以上で行うことが望ましい。この温度範囲より低い温度で熱処理を行ってもペロブスカイト構造が形成されにくくなる。

また、第8図に、酸素濃度に対するペロブスカイト構造の(105)面の配向性の関係を示す。この配向性は、X線回折で同定できた全てのピーク強度 $I(\text{total})$ に対する(105)面のピーク強度 $I(105)$ の比で表している。酸素濃度を5%より低くすると(105)面の配向度が強くなることより、低酸素濃度で形成した $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ 、強誘電体薄膜の結晶構造は、(105)面が強く配向する特徴がある。これは、低酸素濃度によって、各構成元素の酸化物の分解反応に伴う融液が生成し、前記融液からの結晶成長となるために(105)面の優先成長が容易となったことによる。これにより、(105)面配向しやすくなる効果がある。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ 、強誘電体薄膜は層状ペロブスカイト構造であり、結晶の対称性のために分極軸が $\text{Bi}-\text{O}$ 層と平行方向(c軸に垂直)しか示さない結晶の異方性がある。従って、(105)面が優先的に配向することで、優れた特性を有する薄膜を形成できる。尚、他の強誘電体材料を用いた場合でも、分極軸が上下方向に有する面方位で優先的に配向することができる。

次に、強誘電体薄膜22である $((\text{BiO})^{2+}(\text{SrTaO})^{2-})$ 上に、スパッタリング法により厚み2000Åの金属Ptを室温で形成し、上部電極21を作製し、強誘電体素子25を得た。この得られた強誘電体素子の自発分極(P_r)および抗電界(E_c)を室温で測定した結果を第1表に示す。

第1表

酸素濃度 (%)	0.15	0.2	0.7	1.0	3.0	5.0
$P_r (\mu C/cm^2)$	7	17	20	18	17	6
$E_c (kV/cm)$	70	52	45	50	53	74
書き込み回数	$1E+14$	$1E+14$	$1E+14$	$1E+14$	$1E+14$	$1E+13$

P_r は、 $P_r - V$ のヒステリシスで正負の最大印加電圧で得られた分極量である。特に酸素濃度が 0.2 ~ 3.0 % の範囲で P_r が高く、低 E_c の値を示し、X線回折の結果を反映した結果となった。中でも、酸素濃度が 0.7 % で行った強誘電体素子で、それぞれ $20 \mu C/cm^2$ および $45 kV/cm$ の値を示した。また、 $136 kV/cm$ の電圧を反転させて繰り返し回数を測定した結果の中から、第11図に代表例として酸素濃度が 0.7 % の測定結果を示す。酸素濃度 0.15 ~ 3.0 % で作製した薄膜は、いずれも 10 の 14 乗回数まで P_r 特性の劣化は認められなかった。

また、 $(AO)^{2+}(Sr, TaO)^{2-}$ の化学構造式において、Aサイトの元素を Tl, Hg, Pb, Sb, As のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子の P_r , E_c を測定した結果、 $P_r = 19 \sim 21 \mu C/cm^2$, $E_c = 44 \sim 48 kV/cm$ の値が得られた。

また、 $(BiO)^{2+}(BTaO)^{2-}$ の化学構造式において、Bサイトの元素を Pb, Ca, Ba のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子の P_r , E_c を測定した結果、 $P_r = 18 \sim 22 \mu C/cm^2$, $E_c = 43 \sim 47 kV/cm$ の値が得られた。

また、 $(\text{BiO})^{2+}(\text{SrCO})^{2-}$ の化学構造式において、Cサイトの元素をTi, Nb, W, Mo, Fe, Co, Crのうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子のPr, Ecを測定した結果、 $\text{Pr} = 17 \sim 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\text{Ec} = 42 \sim 49 \text{ kV}/\text{cm}$ の値が得られた。

また、上記実施例1では、低酸素濃度にすることで低温度での形成が行えるため、遷移層の形成や元素の拡散などの問題が無く、下地基板との間に拡散防止層を省いて設けるといった構造でも良い。

(実施例2)

本実施例に使用した $(\text{Pb}/\text{A})(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3$ の化学構造式からなる強誘電体薄膜において、A=La元素の場合の作製方法を以下に示す。第2図に示した強誘電体素子の断面図において、参照数字24は下地基板を示す。まず、下地基板には、Siの表面を、熱酸化させて SiO_2 を形成させた基板を用いた。次に、この下地基板24上に下部電極23を作製した。前記下地基板24上に室温、真空中でスパッタリング法により厚み2500Åの金属Ptを形成した。この下部電極23上に、強誘電体薄膜22を形成するために、Pb:La:Zr:Ti=0.95:0.05:0.52:0.48組成に調合した金属アルコキシド溶液を2500rpmで30秒間スピンコートした。その後、140℃で13分間乾燥、更に空气中または酸素中で、強誘電体薄膜の結晶化温度より低い温度450℃で20分間前熱処理を行った。以上の操作を1サイクルとして、サイクルを3回繰り返すことで厚み1700Åの前駆体薄膜を作製した。そして、低酸素濃度で550℃の熱処理をすることで強誘電体薄膜 $((\text{Pb}/\text{La})(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3)$ を得た。該強誘電体薄膜の結晶構造をX線回折で調べた。その結果、実施例1と同様に

0.2～3.0%の範囲で、結晶中のペロブスカイト構造の占める割合が、急激に増加している傾向が見られた。次に、強誘電体薄膜22の上に上部電極21を作製した。上部電極21は、前記強誘電体薄膜22である(Pb/La)(Zr/Ti)O₃上に、スパッタリング法により真空中、室温の条件で、厚み2000Åの金属Ptを作製し、強誘電体素子25を作製した。該強誘電体素子のPr及び抗電界(Ec)を測定した。その結果、酸素濃度が0.7%でそれぞれ20μC/cm²および50kV/cmであった。また、誘電率(ε)を室温で測定した結果を第2表に示す。

第2表

酸素濃度(%)	0.15	0.2	0.7	1.0	3.0	5.0
ε	1320	1560	1590	1570	1564	1290
J(A/cm ²) at 3 V	7E-7	2E-7	1E-7	3E-7	4E-7	3E-6

酸素濃度が0.7%の時、1590の値を示した。また、電圧とリーク電流密度の関係を調べた結果、3Vで1×10⁻⁷A/cm²以下と非常に耐圧特性に優れていることが分かった。

また、(Pb/A)(Zr/Ti)O₃の化学構造式からなる強誘電体薄膜において、A=BaおよびA=Nbの強誘電体素子を、上記と同様の製造方法を用いて作製し、Pr及びEcを測定したところ、Pr=20μC/cm²、Ec=51kV/cmの値を示し、更に誘電率を室温で評価した結果、酸素濃度が0.2～3.0%の時に、誘電率=1590～1610の高い値が得られることが分かった。また、特に(111)面配向した(Pb/A)(Zr/Ti)O₃の化学構造式からなる強誘電体薄膜において、A=Ba, Nb, Tiいずれかを用いた場合でも、高

い分極特性を有することが分かった。

(実施例 3)

本実施例に使用した $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ の組成比からなる高誘電体薄膜の作製方法を以下に示す。第 3 図に示した高誘電体素子の断面図において、参照数字 34 は下地基板を示す。まず、下地基板には、実施例 2 と同様の Si を用いた。次に、この下地基板 34 上に下部電極 33 を作製した。前記下地基板 34 上に室温、真空雰囲気の中でスパッタリング方法により厚み 2000 Å の金属 Pt を形成した。この下部電極 33 上に、高誘電体薄膜 32 を形成するために、温度を 300℃、圧力 0.55 Pa、酸素とアルゴンの混合ガスの条件で、膜厚 100 nm の前駆体薄膜を作製した。次に、ペロブスカイト構造を形成させるため、低酸素濃度雰囲気中で、500℃の熱処理を行うことで高誘電体薄膜 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ を得た。該高誘電体薄膜の結晶構造を X 線回折で調べた。その結果、実施例 1 と同様に、酸素濃度を 5% より小さくすると、全結晶相中に占めるペロブスカイト構造の割合が増加し始め、0.2 ~ 3.0% の範囲で、最も割合が高くなる傾向が見られた。次に、高誘電体薄膜 32 の上に上部電極 31 を作製した。上部電極 31 は、前記高誘電体薄膜 32 である $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 上に、スパッタリング法により真空中、室温の条件で、厚み 2000 Å の金属 Pt を作製した。この得られた高誘電体素子 35 の誘電率 (ϵ) を室温で測定した結果を第 3 表に示す。

第 3 表

酸素濃度 (%)	0.15	0.2	0.7	1.0	3.0	5.0
ϵ	310	493	520	503	480	253

酸素濃度が0.2～3.0%の範囲で誘電率＝480～520の高い値を示した。

(実施例4)

本実施例に使用した強誘電体薄膜は、 $(\text{A O})^{2+}(\text{B C O})^{2-}$ の化学構造式で、 $\text{A} = \text{B i}$ 元素、 $\text{B} = \text{S r}$ 元素、 $\text{C} = \text{N b}$ 元素の場合の作製方法を以下に示す。まず第4図に示す強誘電体素子の断面において、下地基板44にはSiの表面を、熱酸化させて S i O_2 を形成させた基板を用いた。次に、下地基板44に下部電極43を作製した。前記下地基板44上に、酸素ガス雰囲気中、450℃に加熱しながらスパッタリング法により厚み1700Åの単一元素の導電性酸化物RuOを作製した。この下部電極43上に強誘電体薄膜を形成するために、Bi, Sr, Nb元素の金属アルコキシド溶液を3000rpmで25秒間スピンコートした。その後、150℃で10分間乾燥、更に空気中または酸素中で450℃で10分間前熱処理を行った。以上の操作を1サイクルとして、該サイクルを3回繰り返すことで、膜厚2300Åの前駆体薄膜を作製した。そして、最後にアルゴンガス+0.7%酸素の低酸素濃度雰囲気中で、600℃の加熱を行うことにより、ペロブスカイト構造を有する強誘電体薄膜42である $(\text{B i O})^{2+}(\text{S r N b O})^{2-}$ を得た。前記強誘電体薄膜42の上に上部電極41を作製した。上部電極41は、酸素ガス雰囲気中、450℃に加熱しながらスパッタリング法により厚み1700Åの単一元素の導電性酸化物RuOを作製し、強誘電体素子45を作製した。この得られた強誘電体素子45のPr及び抗電界(Ec)を室温で測定した。その結果、各々19μC/cm² および46kV/cmの値を示した。

また、上記と同様にTiO_x, VO_x, EuO, CrO₂, MoO₂,

WO_2 , PhO , OsO , IrO , PtO , ReO_2 , RuO_2 , SnO_2 のうちいずれかを電極材に用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子の特性は、 $P_r = 18 \sim 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 44 \sim 48 \text{ kV}/\text{cm}$ の値を示した。以上の様に、本実施例に用いられる上部及び下部電極材として、金属または電極材としての機能を持たせる為に、抵抗率が $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の単一元素からなる導電性酸化物及びペロブスカイト構造の導電性酸化物の1種を用いることで、優れた電気特性を有する酸化物誘電体素子を作製することができる。

(実施例5)

実施例1と同様の製造方法を用いて、下地基板上に下部電極 (Pt) を形成した。該下部電極上に、 $(\text{AO})^{2+}(\text{BCO})^{2-}$ の化学構造式で、 $\text{A} = \text{Bi}$ 元素, $\text{B} = \text{Sr}$ 元素, $\text{C} = \text{Ta}$ 元素からなり、実施例1と同様の組成比に調合した金属アルコキシド溶液を 3000 rpm で35秒間スピコートした。その後、 150°C で10分間乾燥、更に空气中または酸素中で 400°C で10分間前熱処理を行った。以上の操作を1サイクルとして、該サイクルを2回繰り返すことで膜厚 1100 \AA の前駆体薄膜を作製した。そして、低酸素濃度雰囲気中で、 630°C の加熱を行い強誘電体薄膜を作製した。比較として、上記と同様の方法を用いて、下地基板上に下部電極を形成後、同組成の強誘電体薄膜を低酸素中で形成した後、更に ECR 酸素プラズマ中で 400°C の加熱を行った強誘電体薄膜を作製した。それぞれの強誘電体薄膜上に、実施例1と同様の方法で上部電極 (Pt) を形成し第2図に示す断面構造の強誘電体素子を作製した。それぞれの強誘電体素子の P_r 及び抗電界 (E_c) を室温で測定した結果を第4表に示す。

第4表

再熱処理の雰囲気	加熱無し	ラジカル酸素	N ₂ O	O ₃
P _r (μC/cm ²)	19	30	27	28
E _c (kV/cm)	43	35	34	31

E C R 酸素プラズマ中で加熱をした強誘電体素子の方が、自発分極及び抗電界共に高い値を示した。また、上記と同様の方法で、O₃、ラジカル酸素、N₂O（亜酸化窒素）を用いて再熱処理した場合でも、自発分極及び抗電界共に同等の値を示した。以上のように、酸化力の強い活性化酸素雰囲気中で再度熱処理を行うことで、酸素欠損の無いペロブスカイト構造が得られ、その結果として電気特性が大幅に向上した。この再熱処理は低酸素濃度での結晶化熱処理温度以下で行うことが望ましい。

（実施例6）

実施例1と同様の方法を用いて、下地基板の上に、下部電極（Pt）を形成した。該下部電極上に、(A O)²⁺(B C O)²⁻の化学構造式で、A : B i, B : S r, C : T a からなり、B i : S r : T a = 2.2 : 1 : 2 組成に調合した金属アルコキシド溶液を 3500 rpm で 25 秒間のスピンコートを行った。その後、170℃で10分間の乾燥後、450℃で10分間の前熱処理を行った。以上の操作を3回繰り返して、膜厚 2200 Å の前駆体薄膜を作製した。そして、650℃×1時間、0.7%酸素雰囲気中で熱処理を行い、強誘電体薄膜を作製した。比較として、上記と同様の方法を用いて、前駆体薄膜を作製し、650℃×1時間及び5時間、100%酸素雰囲気中で熱処理した強誘電体薄膜も作製した。得られた強誘電体薄膜の上に、実施例1と同様の方法で上部電極（Pt）を形成し、第2図に示す断面構造の強誘電体素子を作製した。それぞれ

の強誘電体素子の P_r を室温で測定した。その結果、酸素濃度が 0.7 % で形成した強誘電体素子は $P_r = 22 \mu C/cm^2$ であるのに対して、酸素濃度が 100 % で形成した強誘電体素子の結果は、1 時間では分極ヒステリシス曲線は認められず、5 時間で $P_r = 10 \mu C/cm^2$ と低い値であった。このように、低酸素濃度にするにより、熱処理時間を短縮できる効果がある。これは、前述したように、構成元素の酸化物の分解反応による融液からの結晶成長速度が低酸素濃度により促進されるため、従来の酸素濃度：100 % で形成した薄膜に比べて、低酸素濃度で形成した薄膜は約 1/5 の時間でペロブスカイト構造が形成し、高い電気特性を得ることができる。更に、それぞれの該強誘電体薄膜の組成分析を行った結果、低酸素濃度雰囲気での熱処理をした薄膜は、 $Sr : Bi : Ta = 1 : 2 : 2$ の化学量論組成であるのに対して、100 % 酸素雰囲気での熱処理した薄膜は $Sr : Bi : Ta = 1 : 2.2 : 2$ と Bi が多い組成であった。本実施例は、低温度・低酸素濃度で形成するため、例えば、 $SrBi_2Ta_2O_{10}$ 、強誘電体薄膜の場合、出発の Bi 組成の多少に係らず、形成後の組成比は化学量論組成を有する薄膜を形成することができる。従って、出発の Bi 組成を過剰にする必要が無く、また過剰にしても形成後の強誘電体層の粒界等に Bi を多く含んだ異相の生成が抑制でき、耐電圧特性に優れ、また上下電極との反応が無く、高い誘電率を有する薄膜を形成できる。

また、上記実施例 6 では、 $SrBi_2Ta_2O_{10}$ 、強誘電体薄膜を用いて説明したが、 $Pb(Zr/Ti)O_3$ 、 $(Ba/Sr)TiO_3$ 等の酸化物誘電体薄膜の場合でも熱処理時間を短縮することが可能である。

(実施例 7)

実施例 1 と同様の製造方法を用いて、 Si 基板上に SiO_2 を形成し

た下地基板の上に、Pt下部電極を2000Å形成した。該Pt下部電極上に、強誘電体薄膜を形成するため、Bi: Sr: Ta = 2: 1: 2の組成に調合した金属アルコキシド溶液を、2000rpmで30秒の条件でスピンコートした。その後、150℃で15分間乾燥し、更に空气中で450℃で20分間前熱処理を行った。以上の操作を5回繰り返して、膜厚2000Åの前駆体薄膜を作製した。次に、650℃で1時間、0.7%酸素の雰囲気中で熱処理を行い強誘電体薄膜を形成した。比較として、800℃、720℃でそれぞれ1時間、100%酸素中で熱処理した強誘電体薄膜を作製した。それぞれの強誘電体薄膜の表面にスパッタリング法を用いて、Pt上部電極を2000Å形成し耐電圧特性を測定した。測定結果を第9図に示す。650℃で0.7%の酸素濃度で作製した強誘電体素子は、電圧5Vでもリーク電流密度は 3.0×10^{-9} A/cm²の値を示し、従来の、800℃、720℃の高温で作製した強誘電体素子に比べて耐電圧特性に優れていることが分かった。

第5図に本実施例で得られたSrBi₂Ta₂O₇強誘電体の微細組織の模式図を示す。低酸素濃度及び低温で形成した強誘電体薄膜の結晶粒は、粒径が約70nm以下と高温で形成した薄膜の粒径に比べて小さく緻密化していることが分かった。このために、リーク電流密度が小さく耐電圧特性に優れた強誘電体薄膜を形成することができる。

また、実施例3で作製した((Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃)高誘電体薄膜の耐電圧測定を行った結果、 5.0×10^{-7} A/cm²のリーク電流密度で耐電圧特性に優れていることが分かった。

(実施例8)

第6図は、本実施例にかかる強誘電体素子を用いた強誘電体メモリの断面である。半導体電界トランジスタ構造上に酸化物層、金属層、そし

て絶縁体層を形成したMOSトランジスタとキャパシタに第2図に示した上記の強誘電体素子を形成した構造をとる。作製方法を以下に示す。まず、ソース部65およびドレイン部66を持つSi64を基板に用い、これを表面酸化して膜厚260ÅのSiO₂膜を形成した。マスクパターンニングして基板中央に凸部SiO₂膜68を作製した。次に、得られた凸部をCVD法により膜厚4500ÅのポリクリスタルSi67を形成した。この上に、実施例1で作製された上部電極61、強誘電体薄膜、下部電極63からなる構造の強誘電体素子を形成することで、強誘電体素子を用いた強誘電体メモリを得た。これにより、電界反転に伴うキャパシタンスの差を2倍の大きさに検出できる利点を得られた。

(実施例9)

第7図は、本実施例にかかる高誘電体素子を用いた高誘電体メモリの断面図であり、作製方法を以下に示す。まず、ソース部75およびドレイン部76を持つSi74を基板に用い、これを表面酸化して膜厚270ÅのSiO₂膜を形成した。マスクパターンニングして基板中央に凸部SiO₂膜78を作製した。次に、得られた凸部をCVD法により膜厚4600ÅのポリクリスタルSi79を形成し、更に表面酸化して膜厚250ÅのSiO₂膜77を形成してMOS部トランジスタを作製した。得られた半導体MOS部に対抗したキャパシタ部の上に、実施例3で作製された上部電極71、高誘電体薄膜72、下部電極73からなる構造の高誘電体素子を形成することで、高誘電体素子を用いた高誘電体メモリを得た。得られた高誘電体メモリは3Vの電圧で得られた蓄積電化容量の変化で検出できる。

(実施例10)

第10図(a)に非接触型半導体装置1001を、第10図(b)に

該非接触半導体装置に内蔵されている強誘電体素子の構造を示す。強誘電体素子は、拡散層1003を有するSi1002を基板に用いて、これにSiO₂ゲート膜1004を形成しマスクパターンニングしてゲート電極1005を形成した。強誘電体キャパシタは、Pt下部電極1006、低酸素濃度で形成したSrBi₂Ta₂O₇、強誘電体薄膜1007、Pt上部電極1008からなっている。トランジスタとキャパシタを分離するため、SiO₂絶縁層1009、1010が形成されており、アルミ配線1011で上部電極1008と拡散層1003を接続する構造である。非接触型半導体装置を用いたシステムの構成としては、コントローラ、メモリ及び通信機能を内蔵する応答器と、非接触型半導体装置を内蔵したICカード等からなる。コントローラ部から信号がICカードに伝送され、そのコマンドに応じてICカードが必要な情報をコントローラに返送するシステムである。メモリ素子に、不揮発性RAMを用いることで、強誘電体そのものの反転時間が1ナノ秒以下になる。このため、情報の読み出しと書き込みが等距離であることや、高速なデータ転送及び書き込み時のエラーが極めて小さいこと等の多くの優れた性能が得られる。

上記実施例のように、Pt上部電極1008、SrBi₂Ta₂O₇、強誘電体薄膜1007、下部電極1006からなる構造を用いて説明したが、上部電極、高誘電体薄膜、下部電極からなる構造の高誘電体素子を形成することでもよい。得られた高誘電体素子の半導体装置は、3Vの電圧で30fF蓄積電荷容量を有する半導体装置である。

以上のように本実施例の強誘電体素子を用いることにより優れた非接触半導体装置を作製することができた。

産業上の利用可能性

以上のように、酸化物強誘電体薄膜及び酸化物高誘電体薄膜の形成する雰囲気、低酸素濃度で行うことにより、構成元素の酸化物の分解反応に伴う融液が生成し、前記融液からの結晶成長が促進するため、強誘電体薄膜では650℃以下、高誘電体薄膜は600℃以下と従来の温度より低温で形成することが可能となり、また熱処理時間を短縮できる。その結果、本発明で作製した薄膜は、分極軸が上下方向に有する面方位で優先配向した結晶構造を有し、結晶粒径を最適な大きさに制御し、更に電極との反応を防止することにより、高い誘電率と自発分極、更に小さな抗電界を有する酸化物誘電体素子を作製することができた。更に、上記強誘電体素子を半導体電界トランジスタ構造に、また上記高誘電体素子を半導体MOS構造に組み込むことで、読み出しおよび書き込みを検出する強誘電体メモリ及び高誘電体メモリを作製することができた。また、上記強誘電体メモリ及び高誘電体メモリを非接触型読み出し又は書き込みメモリとして用いた半導体装置を製造することができる。

以上、高集積度な強誘電体素子および高誘電体素子、半導体装置への応用を図れる効果がある。

請 求 の 範 囲

1. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子の製造方法において、前記酸化物誘電体薄膜を、形成する雰囲気中の酸素濃度が0.1%より大きく5%より小さく、かつ形成する温度が650℃以下で形成することを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

2. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子の製造方法において、前記酸化物誘電体薄膜を、形成する雰囲気中の酸素濃度が0.1%より大きく5%より小さく、かつ形成する温度が600℃以下で形成することを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

3. 請求の範囲第1項、第2項のいずれかにおいて、前記酸化物誘電体薄膜を活性化酸素雰囲気中で再熱処理することを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

4. 請求の範囲第2項ないし第3項のいずれかにおいて、前記酸化物誘電体薄膜は、 $(Ba/Sr)TiO_3$ の組成比で表わされることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

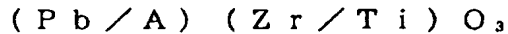
5. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子において、前記酸化物誘電体薄膜は、 $(Ba/Sr)TiO_3$ の組成比を有し、前記酸化物誘電体薄膜のリーク電流密度は、5V以下の電圧において $10^{-6} A/cm^2$ 以下であることを特徴とする酸化物誘電体素子。

6. 請求の範囲第1項に記載の前記酸化物誘電体薄膜が

$(Pb/A)(Zr/Ti)O_3$ 、ここで、 $A = La, Ba, Nb$

となる化学構造式で表わされていることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

7. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子において、前記酸化物誘電体薄膜は、

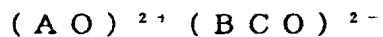


A = La, Ba, Nb

となる化学構造式を有し、前記酸化物誘電体薄膜のリーク電流密度は、5 V以下の電圧において $10^{-6} A/cm^2$ 以下であることを特徴とする酸化物誘電体素子。

8. 請求の範囲第5項、7項のいずれかにおいて、前記酸化物誘電体薄膜は、a軸が下部電極に対して0度ないし45度ないし90度で配向した結晶構造を有することを特徴とする酸化物誘電体素子。

9. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子において、前記酸化物誘電体薄膜が、



A = Bi, Tl, Hg, Pb, Sb, As

B = Pb, Ca, Sr, Ba, 希土類元素のうち少なくとも1種以上

C = Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Crのうち少なくとも1種以上となる化学構造式で表わされることを特徴とする酸化物誘電体素子。

10. 請求の範囲第9項において、前記酸化物誘電体薄膜が、2個以上のユニットセルからなるペロブスカイト構造を有し、(105)面の配向度の割合が45%より大きいことを特徴とする酸化物誘電体素子。

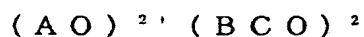
11. 請求の範囲第9項または第10項において、記載の該酸化物誘電体薄膜の結晶粒径は、ほぼ70 nm以下であることを特徴とする酸化物誘電体素子。

12. 請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかにおいて、前記酸化物誘電体薄膜のリーク電流密度は、5 V以下の電圧において $10^{-7} A/cm^2$ 以下であることを特徴とする酸化物誘電体素子。

13. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子の製造方法において、前記酸化物誘電体薄膜は、 $(Ba/Sr)TiO_3$ の組成比を有し、前記酸化物強誘電体薄膜を、形成する雰囲気中の酸素濃度が0.1%より大きく5%より小さく、かつ形成する温度が500℃以下で形成することを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

14. 請求の範囲第6項において、前記酸化物誘電体薄膜を形成する温度が550℃以下であることを特徴とする酸化物強誘電体素子の製造方法。

15. 上部電極と酸化物誘電体薄膜と下部電極からなる酸化物誘電体素子の製造方法において、前記酸化物誘電体薄膜が、



A = Bi, Tl, Hg, Pb, Sb, As

B = Pb, Ca, Sr, Ba, 希土類元素のうち少なくとも1種以上

C = Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Crのうち少なくとも

1種以上となる化学構造式で表わされ、前記酸化物誘電体薄膜を、形成する雰囲気中の酸素濃度が0.1%より大きく5%より小さく、かつ形成する温度が650℃以下で形成させることを特徴とする酸化物強誘電体素子の製造方法。

16. 請求の範囲第1項あるいは第2項において、上部電極及び下部電極は、それぞれ、Pt, Au, Al, Ni, Cr, Ti, Mo, Wのうち少なくとも1種の金属であることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

17. 請求の範囲第1項あるいは第2項において、上部電極及び下部電極は、それぞれ、Ti, V, Eu, Cr, Mo, W, Pt, Os, Ir, Pt, Re, Ru, Snのうち少なくとも1種の酸化物であり、かつ抵

抗率が $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

18. 請求の範囲第1項あるいは第2項において、上部電極及び下部電極は、それぞれ、 ReO_3 , SrReO_3 , BaReO_3 , LaTiO_3 , SrVO_3 , CaCrO_3 , SrCrO_3 , SrFeO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0.5$), LaNiO_3 , CaRuO_3 , SrRuO_3 , SrTiO_3 , BaPbO_3 のうち少なくとも1種のペロブスカイトであり、かつ抵抗率が $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

19. 請求の範囲第1項、第2項あるいは第3項のいずれかにおいて、前記酸化物誘電体薄膜の形成方法として、酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気におけるスパッタリング法、レーザ蒸着法又はMOCVD法を用いることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

20. 請求の範囲第1項、第2項あるいは第3項のいずれかにおいて、前記酸化物誘電体薄膜の形成方法が、常圧でかつ酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気、金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピコート法、ディップコート法であることを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

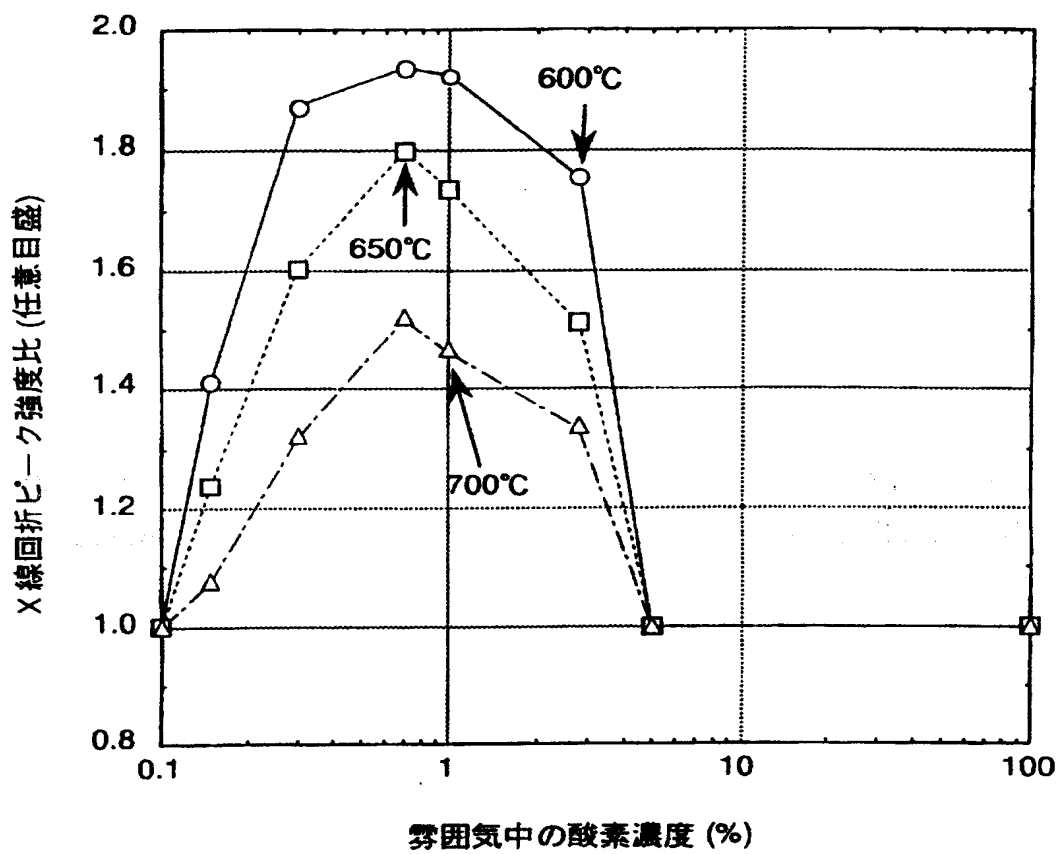
21. 請求の範囲第3項において、ECR酸素プラズマを具備したスパッタリング法、レーザ蒸着法、MOCVD法で再熱処理することを特徴とする酸化物強誘電体及び酸化物高誘電体素子の製造方法。

22. 請求の範囲第3項において、紫外領域の光を照射しながら、金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピコート法あるいはディップコート法で再熱処理することを特徴とする酸化物誘電体素子の製造方法。

23. 請求の範囲第5項、第7項ないし第12項記載の酸化物誘電体素子を、キャパシタとして有することを特徴とする酸化物誘電体素子を用いたメモリ。

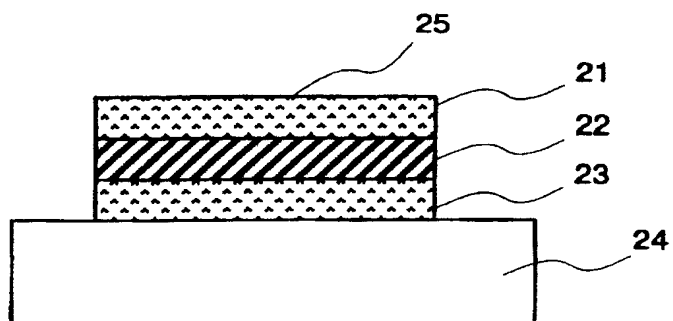
24. 請求の範囲第23項に記載のメモリを非接触型読み出しまたは書き込みメモリとして具備する酸化物誘電体素子を用いた半導体装置。

第1図

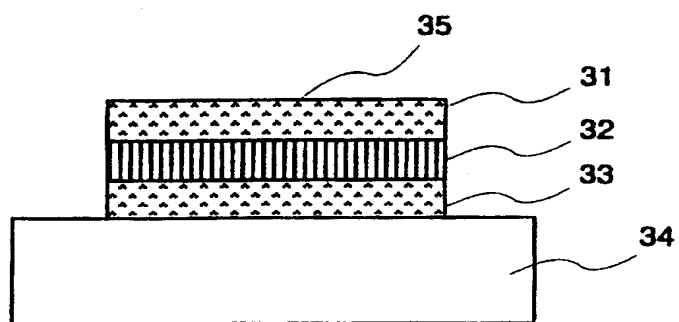


2 / 9

第2図

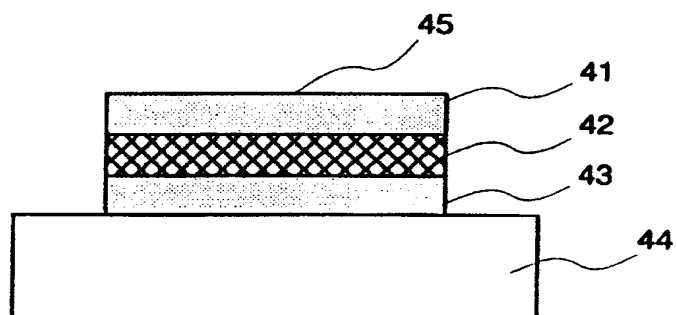


第3図

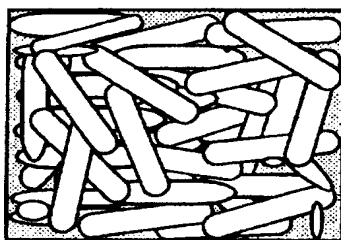


3 / 9

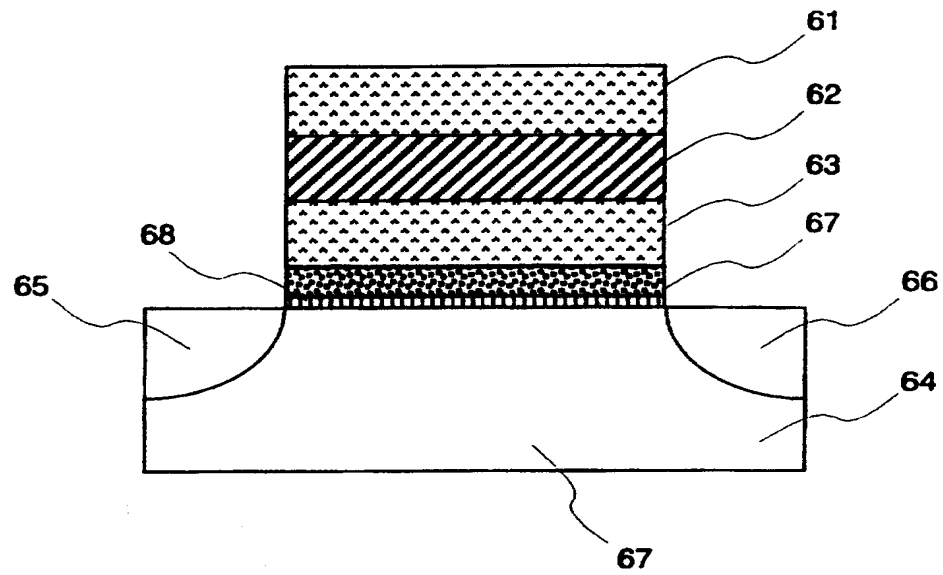
第4図



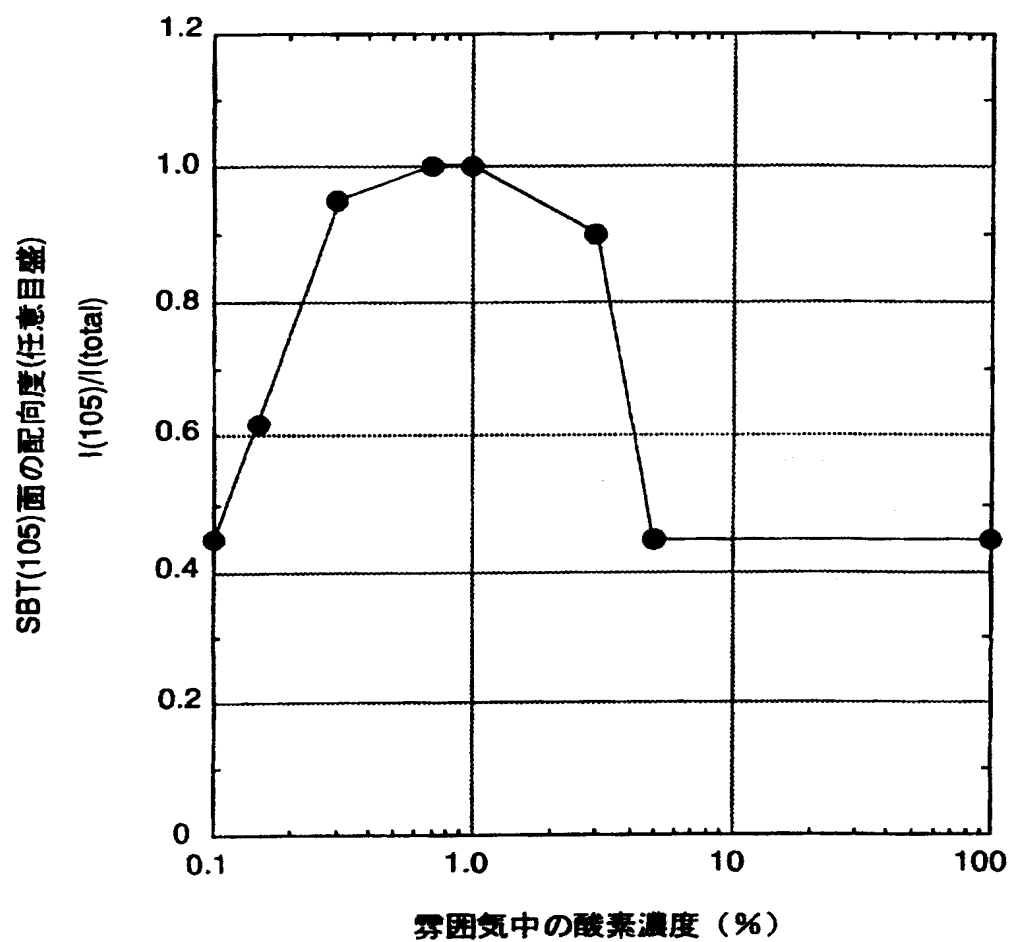
第5図



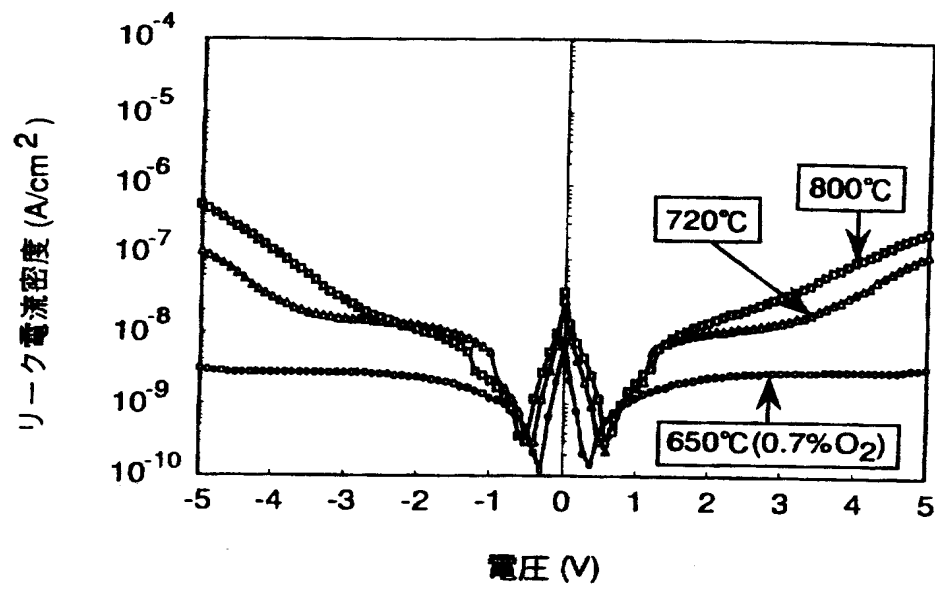
第 6 図



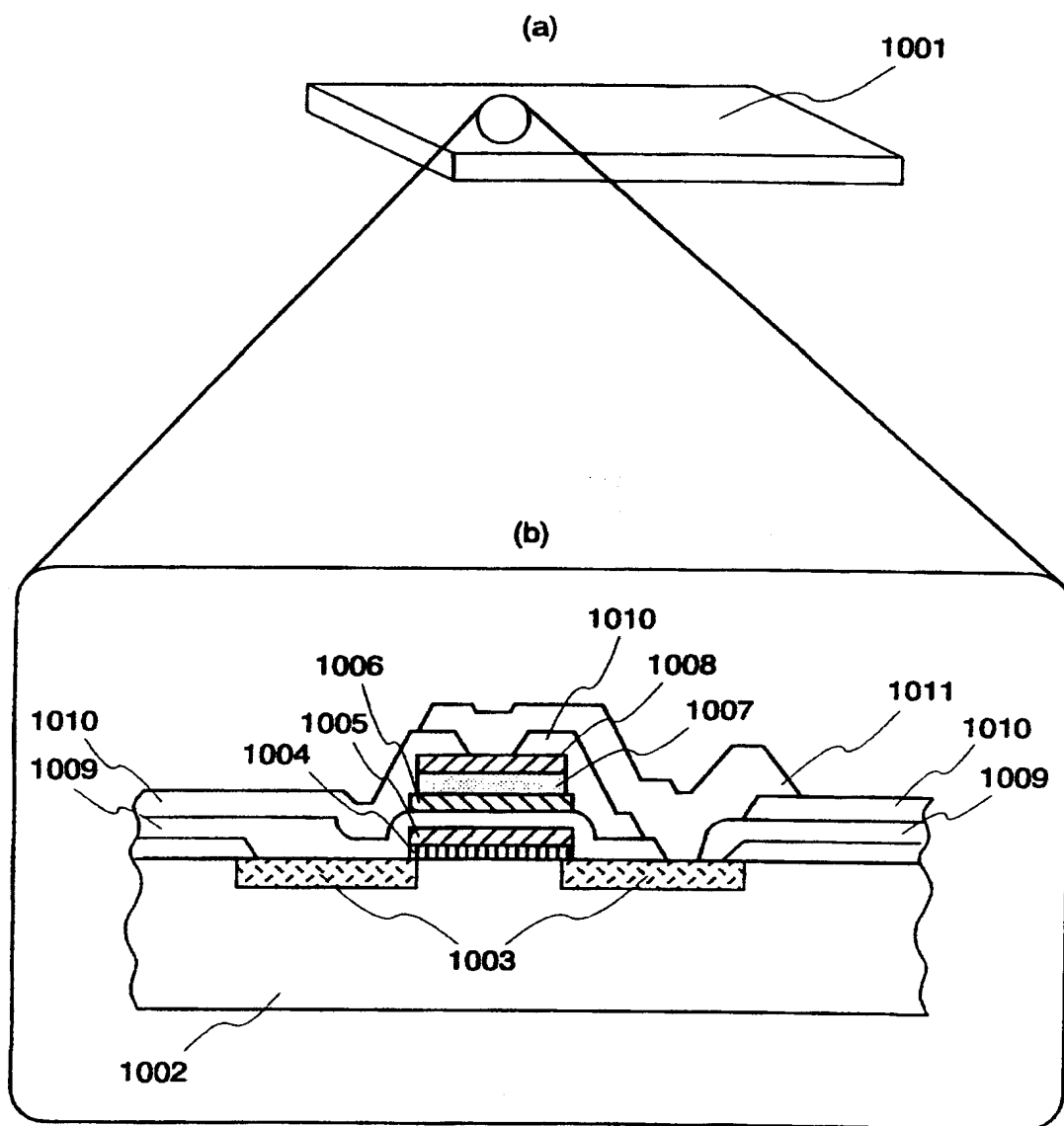
第8図



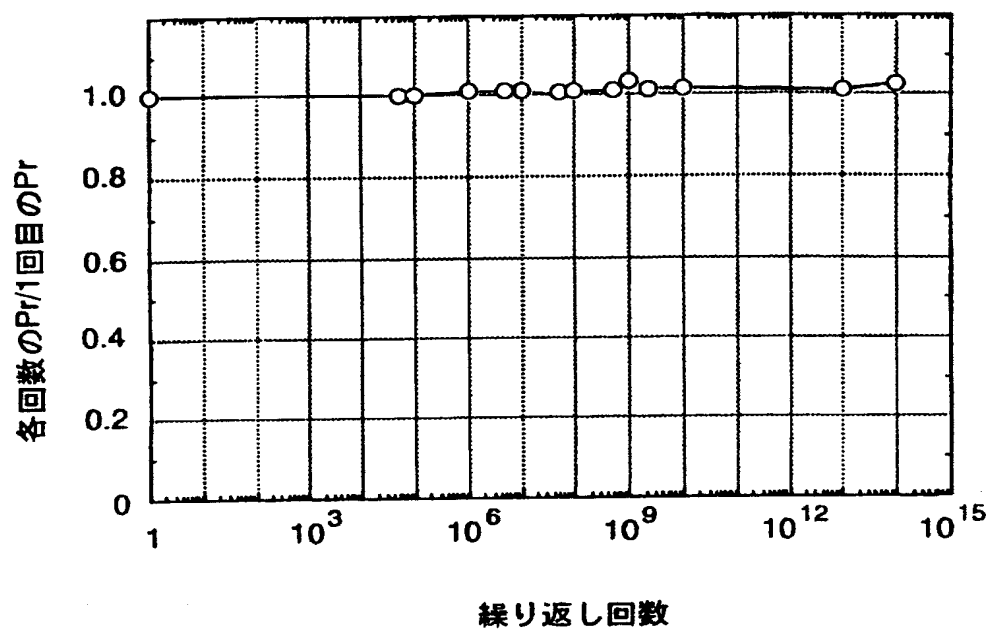
第9図



第10図



第11図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01L21/8242, H01L21/8247, H01L27/108, H01L27/115,
H01L29/788

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01L21/8242, H01L21/8247, H01L27/108, H01L27/115,
H01L29/788

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-172984, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), July 11, 1995 (11. 07. 95), Page 4, left column, lines 30 to 34; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 6, 16
Y		3-5, 7-15, 17-24
Y	JP, 8-23073, A (NEC Corp.), January 23, 1996 (23. 01. 96), Page 3, left column, lines 12 to 14; Figs. 1, 2 (Family: none)	9-12, 20
Y	JP, 6-5946, A (Rohm Co., Ltd.), January 14, 1994 (14. 01. 94), Page 3, left column, lines 16 to 18 (Family: none)	3
Y	JP, 6-340487, A (Rohm Co., Ltd.), December 13, 1994 (13. 12. 94), Fig. 4; page 4, left column, lines 17 to 19	20, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 17, 1997 (17. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 1, 1997 (01. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(Family: none)	
A	JP, 7-273216, A (Toshiba Corp.), October 20, 1995 (20. 10. 95), Fig. 1 (Family: none)	3, 21
A	JP, 8-2919, A (Sharp Corp.), January 9, 1996 (09. 01. 96), Page 5, right column, lines 3 to 9 (Family: none)	5, 7, 8, 12
A	Nikkei Microdevice, February issue, 1994, Tokyo: Nikkei Business Publications, Inc., February 1, 1994 (01. 02. 94), p. 99-103, Fig. 1(b)	5, 7, 8, 12
A	T. Horikawa et al. "Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO ₃ Thin Films Deposited by RF Sputtering", Japanese Journal Applied Physics, Vol. 32 (1993), pp. 4126-4130	4, 5, 13
A	Nikkei Microdevcie, June issue, 1991, Tokyo: Nikkei Business Publications, Inc., June 1, 1991 (01. 06. 91), p. 78-86	1 - 24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ H01L 21/8242, H01L 21/8247, H01L 27/108, H01L 27/115, H01L 29/788		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ H01L 21/8242, H01L 21/8247, H01L 27/108, H01L 27/115, H01L 29/788		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-172984, A (松下電器産業株式会社), 11. 7月, 1995 (1 1. 07. 95), 第4頁, 左欄, 第30-34行, 第2図, (ファミリーなし)	1, 2, 6, 16
Y		3-5, 7-15, 17-24
Y	J P, 8-23073, A (日本電気株式会社), 23. 1月, 1996 (23. 0 1. 96), 第3頁, 左欄, 第12-14行, 第1図, 第2図, (ファミリーなし)	9-12, 20
Y	J P, 6-5946, A (ローム株式会社), 14. 1月, 1994 (14. 01. 94), 第3頁, 左欄, 第16-18行, (ファミリーなし)	3
Y	J P, 6-340487, A (ローム株式会社), 13. 12月, 1994 (13. 12. 94), 第4図, 第4頁, 左欄, 第17-19行, (ファミリーなし)	20, 22
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 06. 97		国際調査報告の発送日 01.07.97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 正山 旭 電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-273216, A (株式会社東芝), 20. 10月. 1995 (20. 10. 95), 第1図, (ファミリーなし)	3,21
A	J P, 8-2919, A (シャープ株式会社), 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 第5頁, 右欄, 第3-9行, (ファミリーなし)	5,7,8,12
A	日経マイクロデバイス1994年2月号, 東京: 日経BP社, 1. 2月. 1994 (01. 02. 94), p. 99-103, 図1(b)	5,7,8,12
A	T.Horikawa et.al "Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO ₃ Thin Films Deposited by RF Sputtering", Japanese Journal Applied Physics, Vol.32(1993), pp.4126-4130	4,5,13
A	日経マイクロデバイス1991年6月号, 東京: 日経BP社, 1. 6月. 1991 (01. 06. 91), p. 78-86	1-24